

JP 404074513 A  
MAR 1992

## (54) SIMULTANEOUS DESULFURIZATION AND DENITRATION IN FURNACE --

(11) 4-74513 (A) (43) 9.3.1992 (19) JP

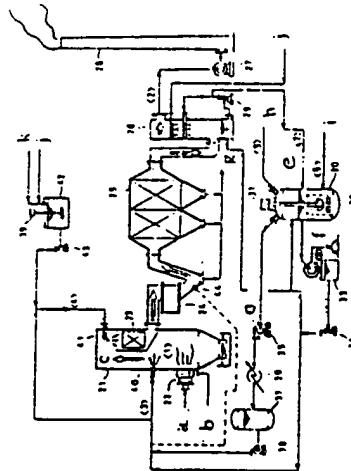
(21) Appl. No. 2-185593 (22) 13.7.1990

(71) HITACHI ZOSEN CORP (72) YOSHIMASA MIURA(4)

(51) Int. Cl<sup>8</sup>. B01D53/34

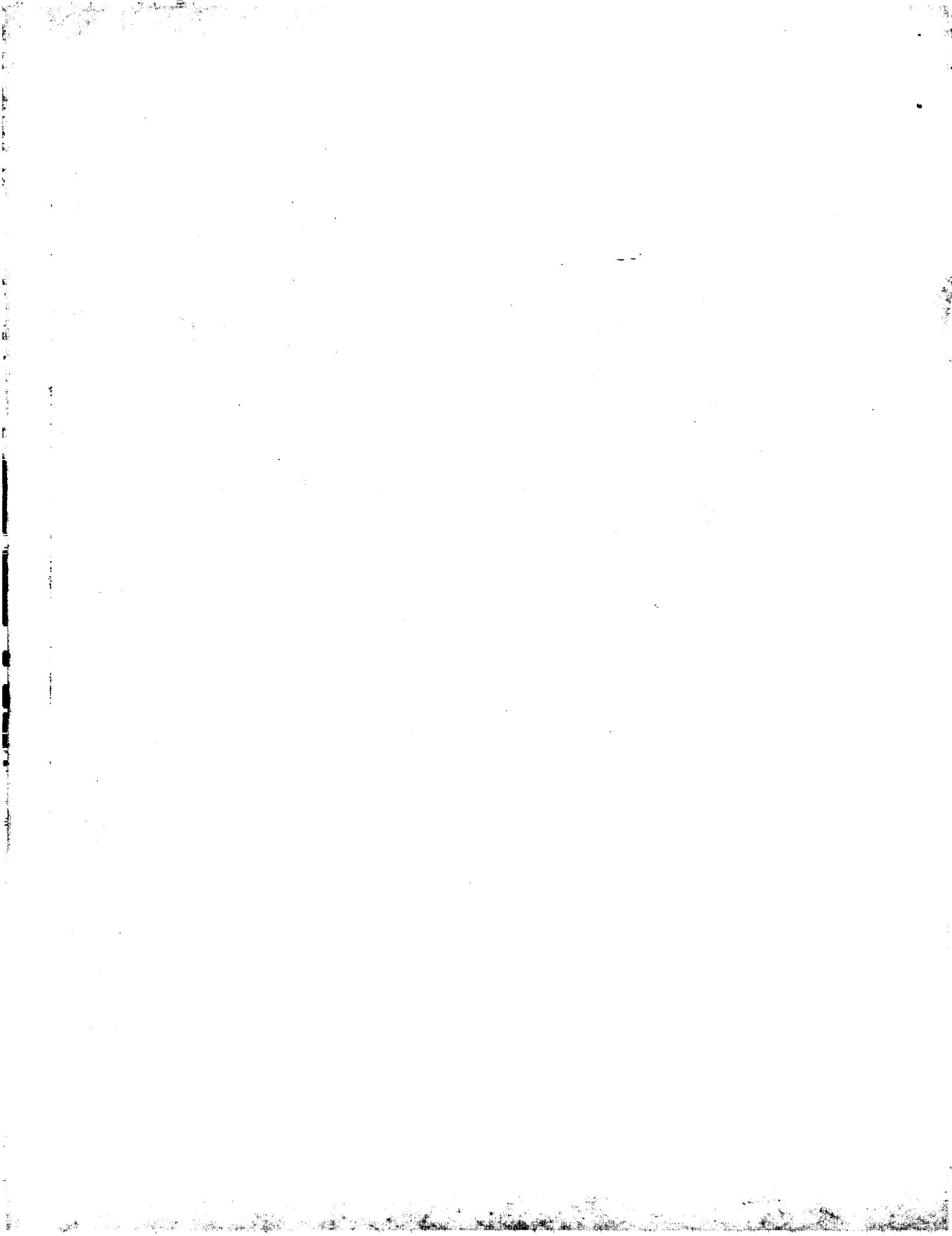
**PURPOSE:** To perform desulfurization and denitration in low cost by using ammonia gas or an aqueous solution thereof, an aqueous solution of ammonium sulfate or acidic ammonium sulfate and a powder or aqueous solution of urea or a urea compound as treatment chemical agents.

**CONSTITUTION:** Ammonia and an aqueous solution of ammonium sulfate or acidic ammonium sulfate are uniformly sprayed and dispersed into a boiler in a mixed state from the nozzle 40 arranged to the relatively high temp. part of a boiler main body 21 and the denitration reaction of the first stage is mainly generated in the boiler and slight desulfurization reaction is also generated. Next, an aqueous urea solution is uniformly dispersed into the boiler from the nozzle 41 arranged to the relatively low temp. part of the boiler main body 21 to mainly generate desulfurization reaction and the denitration reaction of the second stage. Ammonium sulfate or acidic ammonium sulfate generated from these desulfurization and denitration reactions as a byproduct is present in high temp. combustion exhaust gas in a fume-like or gaseous state and, therefore, said byproduct passes through a boiler pipe group 23, an economizer 24 and a dust collector 25 to be recovered as an aqueous solution by an exhaust gas washing apparatus 26.



a: powdered coal. b: combustion air. c: exhaust gas. d: steam-containing ammonia gas. e: ammonium sulfate or acidic ammonium sulfate aqueous solution. f: gypsum. g: ash. h: quick lime or slaked lime. i: steam. j: process water. k: urea

W.G.W.



⑯日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A) 平4-74513

⑬Int.CL's

B 01 D 53/34

識別記号

133

庁内整理番号

8616-4D

⑭公開 平成4年(1992)3月9日

審査請求 有 請求項の数 4 (全22頁)

⑮発明の名称 炉内同時脱硫脱硝方法

⑯特 願 平2-185593

⑰出 願 平2(1990)7月13日

⑱発明者 三浦 祥正 大阪府大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立造船株式会社内

⑲発明者 萩野 悅生 大阪府大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立造船株式会社内

⑳発明者 伊藤 道雄 大阪府大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立造船株式会社内

㉑発明者 石田 美智男 大阪府大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立造船株式会社内

㉒出願人 日立造船株式会社 大阪府大阪市此花区西九条5丁目3番28号

㉓代理人 弁理士 岸本 瑛之助 外3名

最終頁に続く

明細書(2)

1. 発明の名称

炉内同時脱硫脱硝方法

2. 特許請求の範囲

(1) 火炉内の温度900℃以下500℃以上の範囲の領域において、

処理薬剤としてa) アンモニアガスないしその水溶液、b) 硫安および/または酸性硫安の水溶液、c) 尿素および/または尿素化合物の粉体ないし水溶液を用い、

(1) 上記a)、b) およびc) の薬剤をそれぞれ単独で火炉内上流域、中流域および下流域の3段階で火炉内に散布するか、

(2) 上記a)、b) およびc) の薬剤のうちの1つを単独でかつ他の2つを混合状態で2段階で火炉内に散布するか、または

(3) 上記a)、b) およびc) の薬剤を混合状態で1段階で火炉内に散布するかのいずれか1つの散布形態により薬剤を供給し、

(1) または(2) の散布形態の場合、上流域で主に脱硝反応を、中流域および下流域で主に脱硫反応と第2段の脱硝反応を起させしめ、

(3) の散布形態の場合、脱硫反応と脱硝反応を同時に起させしめ、  
排ガス処理工程と、

火炉の下流煙道に設けられた排ガス洗浄装置により、排ガス処理工程から出る未反応のアンモニアまたは生成した硫安ないし酸性硫安を捕捉回収する薬剤回収工程とより成る、  
炉内同時脱硫脱硝方法。

(2) 薬剤回収工程において回収されたアンモニアまたは硫安ないし酸性硫安水溶液を生石灰または消石灰とスラリー状または粉状にて反応晶析槽内で反応させ、アンモニア分を水蒸気含有ガスとして回収し、硫酸根ないし酸性硫酸根をカルシウムイオンと反応させて石膏を析出させるアンモニア回収・石膏晶析工程を備えた請求項1記載の方法。

(3) アンモニア回収・石膏晶析工程で回収さ

れた水蒸気含有アンモニアガスを圧縮および冷却することによりアンモニア水となすアンモニア水生成工程を備えた請求項2記載の方法。

(4) アンモニア回収・石膏品折工程で回収された石膏スラリーを固液分離して、固体分として石膏を回収し、液体分としてアンモニア水または未反応の硫酸水溶液または酸性硫酸水溶液を回収する固液分離工程を備えた請求項2記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、各種のボイラ、各種加熱炉さらにはごみ焼却炉などから排出される燃焼排ガス中の硫黄酸化物 ( $SO_x$ ) と窒素酸化物 ( $NO_x$ ) を同時に除去する炉内同時脱硫脱硝方法に関する。

#### [従来技術および解決すべき課題]

現在我が国で採用されている一般的な脱硫および脱硝の方法は、脱硝については還元剤とし

てアンモニアを使用し、触媒の存在下に  $NO_x$  の選択接触還元を行なう方式が主流であり、また脱硫については湿式石灰石膏法のような湿式法が採用されている。

しかし、これら的方式では、その設備設置占有面積が大きい上に、そのイニシャルコストおよびランニングコストが高くつくため、よりコンパクトで安価に実施できる方式が望まれている。

一方、石灰石等の脱硫薬剤を炉内に直接投入するいわゆる炉内直接脱硫方法は、上記のイニシャルコストおよびランニングコストがかなり軽減されるものの、薬剤の有効利用等が湿式法の半分以下であり、未反応の  $CaO$  等の薬剤が排出される。例えば石炭焚ボイラに炉内直接脱硫方式を採用した場合、排出フライアッシュ中に多量の  $CaSO_4$  および  $CaO$  が含有することになり、排出灰の処理方法の確立が必要である。

本発明は、このような要望にこたえるべく遂

- 3 -

成せられたもので、低成本で実施でき、しかも優れた脱硫脱硝性能を発揮することができる炉内同時脱硫脱硝方法を提供することを目的とする。

#### [課題解決の手段]

本発明は、上記目的達成のために工夫されたものであって、火炉内の温度 900℃ 以下 500℃ 以上の範囲の領域において、

處理薬剤として a) アンモニアガスないしその水溶液、b) 硫安および／または酸性硫安の水溶液、c) -尿素および／または尿素化合物の粉体ないし水溶液を用い、

i) 上記 a) 、 b) および c) の薬剤をそれぞれ単独で炉内上流域、中流域および下流域の 3 段階で火炉内に散布するか、

ii) 上記 a) 、 b) および c) の薬剤のうちの 1 つを単独でかつ他の 2 つを混合状態で 2 段階で火炉内に散布するか、または

iii) 上記 a) 、 b) および c) の薬剤を混合

- 4 -

状態で 1 段階で火炉内に散布するかのいずれか 1 つの散布形態により薬剤を供給し、

i) または ii) の散布形態の場合、上流域で主に脱硝反応を、中流域および下流域で主に脱硫反応と第 2 段の脱硝反応を起さしめ、

iii) の散布形態の場合、脱硫反応と脱硝反応を同時に起さしめ、  
排ガス処理工程と、

火炉の下流域道に設けられた排ガス洗浄装置により、排ガス処理工程から出る未反応のアンモニアまたは生成した硫安ないし酸性硫安を捕捉回収する薬剤回収工程とより成る、  
炉内同時脱硫脱硝方法である。

本発明による炉内同時脱硫脱硝方法は、好ましくは、上記薬剤回収工程において回収されたアンモニアまたは硫安ないし酸性硫安水溶液を生石灰または消石灰とスラリー状または粉状にて反応槽内に反応させ、アンモニア分を水蒸気含有ガスとして回収し、硫安ないし酸性

硫酸根をカルシウムイオンと反応させて石膏を析出させるアンモニア回収・石膏晶析工程を備えている。

また、本発明による炉内同時脱硫脱硝方法は、好ましくは、上記アンモニア回収・石膏晶析工程で回収された水蒸気含有アンモニアガスを圧縮および冷却することによりアンモニア水となすアンモニア水生成工程を備えている。

さらに、本発明による炉内同時脱硫脱硝方法は、好ましくは、上記アンモニア回収・石膏晶析工程で回収された石膏スラリーを固液分離して、固体分として石膏を回収し、液体分としてアンモニア水または未反応の硫酸水溶液または酸性硫酸水溶液を回収する固液分離工程を備えている。

#### [発明の好適な態様]

本発明による炉内同時脱硫脱硝方法は、以下に説明する4段階の工程より成る。

#### 工程Ⅰ … 炉内脱硝脱硫工程

① 火炉内で温度1100℃以下700℃以上

- 7 -

ポイラ等に付属する集塵装置の下流煙道（集塵装置が付属されていないものについては、煙突入口直前の煙道）に水を吸収媒体とするいわゆる湿式洗煙装置またはその他適当な吸収装置により、上記工程Ⅰより排出されるアンモニアガスまたはこれを含む水蒸気もしくは硫酸または酸性硫酸のガスまたはヒュームを捕捉し回収する工程。

工程Ⅲ … 工程Ⅱでの回収物と生石灰または消石灰を反応させ、アンモニアの回収と石膏の脱出を行なう工程

工程Ⅱで回収されたアンモニア水および硫酸または酸性硫酸の水溶液を反応品析装置に導入し、これに生石灰または消石灰の粉体または水スラリーを加え、硫酸ないし酸性硫酸を構成する硫酸根ないし酸性硫酸根をカルシウムイオンと反応させ、石膏を析出させ、さらにこの反応によって生ずるアンモニアをガスまたは蒸気として追い出す反応品析工程。

工程Ⅳ … アンモニアの回収とその再循環および

の範囲の領域において、a) アンモニアガスないしその水溶液、b) 硫安および／または酸性硫安の水溶液を単独または混合状態で火炉内に散布し、第1段階の脱硝反応ならびに若干の脱硫反応を起さしめる工程。

② 火炉内で上記散布領域の下流の温度900℃以下500℃以上の範囲の領域において、a) アンモニアガスないしその水溶液、b) 硫安および／または酸性硫安の水溶液、c) 尿素および／または尿素化合物の粉体ないし水溶液を単独または混合状態で炉内に散布し、脱硫反応ならびに第2段階の脱硝反応を起さしめる工程。

③ 火炉出口から下流の温度500℃以下の領域において、煙道内にa) アンモニアガスないしその水溶液、b) 硫安および／または酸性硫安の水溶液を単独または混合状態で散布し、第2段階の脱硫反応を起さしめる工程。

工程Ⅱ … 未反応のアンモニアガスまたは蒸気および生成した硫酸または酸性硫酸の回収工程

- 8 -

石膏の分離回収と硫酸水溶液の回収とその循環工程

① 上記工程Ⅲにて回収された水蒸気含有アンモニアガスを圧縮および冷却することによりアンモニア水となす工程。

② 反応品析後の石膏結晶スラリーを遠心分離機等の固液分離装置にて固液分離し、石膏結晶を製品として回収し、濾液は硫酸水溶液として上記①のアンモニア水溶液と混合して、混合液を工程Ⅰの脱硫脱硝剤として再循環使用する工程。

本発明における上記各工程の組合せは、脱硫脱硝の目標性能、副製品を石膏とするかまたは硫酸水溶液として他へ使用するかにより異なるが、

【1】 排ガス中のSO<sub>2</sub>を吸収し石膏として回収する場合には、高脱硫率および高脱硝率を得る場合

工程Ⅰの①～③および工程Ⅱ、Ⅲ、Ⅳを組合せ、および

- 9 -

-79-

- 10 -

工程 I の①と②または②と③の組合せと工程 II、III、IV の組合せ、

[2] 副生される硫酸または酸性硫酸を他用途へ使用の場合には、

工程 I の①～④、①～②、②～③のいずれかの組合せと工程 II の組合せ（この場合は工程 II より回収される硫酸または酸性硫酸水溶液を直ちに工程 I へ再循環使用し、その一部は他用途として系外へ排出する）、

の種々の組合せからなる。

#### 【脱硫脱硝試験】

本発明における各工程の反応は、第 1 図に示す豊形燃焼試験装置および別のガラス試験装置により確認した。

この試験に用いる装置は、微粉炭焚き燃焼室（6）とこれの後流側に接続された脱硫・脱硝用の反応室（1）とを主体とする。微粉炭燃焼量の最大容量は 10 kg／時で、助燃用プロパンの燃焼による燃焼温度の制御、NO<sub>x</sub> 発生量の制御、さらには SO<sub>2</sub> ガスの注入による排煙中の SO<sub>2</sub>

濃度の調整が可能なようになっている。試験はプロパンの専焼、プロパンと微粉炭の混焼、または微粉炭の専焼にて行ない、燃焼温度はこれらの供給量制御と燃焼に供する空気量の制御により所定温度とした。

反応室（1）から排出された排煙は、エアヒーター（4）およびガスクーラー（5）で冷却され、バグフィルター（3）で除塵され、大気へ放出される。

反応室（1）は内径 330 mm、高さは 4 m のステンレス管で構成されている。反応室（1）の外面には円筒状の電気ヒーター（2）が設けられ、これによって反応室（1）内部の燃焼排ガス温度を所定温度に制御できるようになっている。脱硫脱硝剤は反応室（1）へそのトップの入口（11）から空気流にのせて注入される。

排煙中の O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 濃度は、反応室（1）の出口とバグフィルター（3）の出口に設置した分析計（7）（8）でそれぞれ測定される。すなわち、これら分析計（7）（8）において、自己洗

- 11 -

浄装置付金属焼結フィルターにて除塵した後の排ガスを、赤外線式 SO<sub>2</sub> 分析計およびジルコニア式酸素分析計に導き、それぞれの箇所の SO<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> 分析を行なう。またバグフィルター（3）の出口ではさらにケミルミ式 NO<sub>x</sub> 分析計により NO<sub>x</sub> 分析を行ない、JIS 法に規定された湿式排ガス分析によって SO<sub>x</sub> 分析およびこの吸収液中に吸収された全 S 分の分析ならびに NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 濃度分析を行なう。

第 1 図に示す各箇所の温度を熱電対温度計（9）により計測し、投入燃料量は微粉炭の場合は計量装置による減量から、プロパンにあってはガス流量計で計測し、燃焼空気量はオリフィス形流量計で計測し、排ガス量はベンチュリー型ガス流量計（10）により計測する。なお、燃料量および投入空気量から計算した理論排ガス量と実測排ガス量とは数 % 以内でよく一致し、各々の計量計が正しく作動していることを確認した。

排ガス中の SO<sub>2</sub> として工業用 SO<sub>2</sub> ガスを

- 12 -

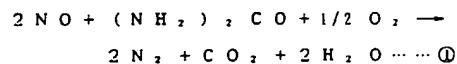
添加し、排ガス中の SO<sub>2</sub> 濃度が 500 ppm になるように添加量を調整した。

#### [1] 尿素水溶液の脱硫脱硝反応

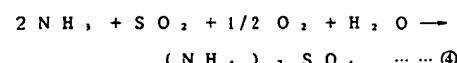
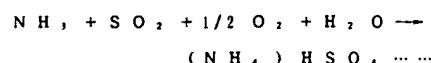
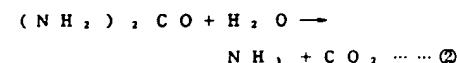
尿素が脱硝反応を示すことは周知であるが、同時に脱硫反応も起こすことが本発明者らの実験によって明らかになった。

これらの反応は以下に示す反応式によるものと考えられる。

##### (1) 脱硝反応



##### (2) 脱硫反応



ここで ① 式の脱硝反応は既報文献等で明らかにされているが、②～④ 式の反応は本発明者ら

特開平 4-74513(5)

が想定した反応式である。このような経過を経て硫安または酸性硫安が生成するのか、または尿素と  $\text{SO}_2$  が直接反応するのかは現段階では明らかではないが、後述するように硫安または酸性硫安が生成されているのは確かである。

ここで第1図の試験装置を使用し、この装置の反応室(1)内部に入口(11)から尿素水溶液を噴霧状で吹き込んだ場合の脱硫性能を第2図に、またこの時の脱硫性能を第3図にそれぞれ示す。

第2図では横軸に尿素と  $\text{SO}_2$  のモル当量比をとり、縦軸に脱硫率をとり、吹き込み位置の燃焼ガス温度をパラメータとする。

同図から明らかなように、脱硫に関しては温度が低い方が効率が良く、温度 750°Cにおいては当量比 1.1 程度ではほぼ 100% の脱硫が可能である。

この時の燃焼排ガス条件は下記の通りである。

燃料：プロパン

$\text{SO}_2$  濃度：500 ppm

$\text{NO}_x$  濃度：170 ppm ~ 60 ppm \*

- 15 -

による重量分析法によって求めた。また同じ溶液中のアンモニア濃度をアンモニアイオン電極分析計によって求めた。これらの分析結果から、総硫質量から計算される  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度(A)と硫酸濃度から計算される  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度(B)を求め、(A-B)濃度に反応する  $\text{NH}_4^+$  の濃度を算出した。なお、この時の吸収液中には  $\text{SO}_3^{2-}$  は存在せず、全てが  $\text{SO}_4^{2-}$  となっていることは確認済みである。

第4図はこの算出  $\text{NH}_4^+$  濃度とイオン電極分析計から求められた  $\text{NH}_4^+$  濃度の相関関係を示す。

同図において、反応物質が硫安であると想定して換算した場合の傾き 1 の直線上に各点が分布し、その反応物は硫安であることが裏付けられた。また、尿素の添加当量比が低い試験は第4図の  $\text{NH}_4^+$  換算値の小さい部分を示し、この場合は酸性硫安であると想定換算した場合の傾き 1/2 の直線上に各点が分布し、その時の反応物は酸性硫安であることが裏付けられ、前記

燃焼排ガス量：90 ~ 100 Nm<sup>3</sup> / 時

尿素水溶液濃度：25 ~ 50 g / l

(注) \* 燃焼温度により  $\text{NO}_x$  の発生度合が異なる。

第3図では横軸に吹き込み位置の温度をとり、縦軸に脱硫率をとる。

同図は尿素と  $\text{NO}_x$  のモル当量比を 5 に固定した場合のデータをプロットしたものである。第3図から、吹き込み位置の温度が 820°C 以上である場合の脱硫率は 80% 程度であり、それ以下の温度では温度降低とともに脱硫率は次第に低下する傾向にあると言える。なお 1150°C を越える温度領域では脱硫率は低下する傾向にあるが、本図にはその関係は示していない。

つぎに本試験時に第1図に示したバグフィルター(3)の出口側の焼結フィルターを通過した後の排ガスを JIS 法に規定された方法で水洗浄し、この洗浄液中に溶解含有される硫酸量および鉛硫酸量を、それぞれ 1/10N 命性ソーダ標準液による容量分析および硫酸バリウム沈澱法

- 16 -

の反応式②~④が起っていることが明らかになった。

この硫安等の反応物は、バグフィルターおよび焼結フィルターを通過した排ガス中に含有されているもので、本プロセスにおける硫安等の生成物はヒューム状またはガス状として存在しているものと考えられる。もしこれらが固体であるならば、バグフィルター滤布面上または焼結フィルター面上にこれら反応物の堆積が観察できるはずであるが、本試験の長時間操作後もこれら表面への反応物の堆積は全く認められなかった。また本試験の一環として微粉炭燃焼時に尿素水添加を行なった場合でも、バグフィルターにて捕捉されるフライアッシュ中に含有する  $\text{NH}_4^+$  濃度はほとんどの場合トレース程度であった。

以上の事象から、尿素を添加し、脱硫反応によって生成される物質は硫安または酸性硫安であり、これらは 100°C 以上の空気ではガスまたはヒュームとして存在し、バグフィルター

等では捕捉されないことが明らかになった。

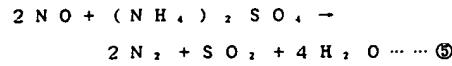
#### [2] 硫安の脱硫脱硝性能

硫安はその組成上  $\text{SO}_4^{2-}$  根を持つために、これを炉内脱硫脱硝剤として使用した場合、硫安の分解時  $\text{SO}_2$  を放出する恐れがあるので、常識的には脱硫脱硝剤として使われなかった。

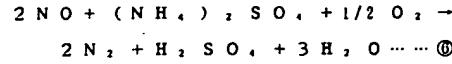
しかし本発明者らの試験結果では、後述の説明の通り、硫安が脱硫および脱硝反応作用を及ぼすことが明らかとなった。

#### (1) 脱硝反応

##### (i) 高温域：



##### (ii) 中温域：



上記⑤式の反応は高温域にて起こる反応であり、この条件では明らかに  $\text{SO}_2$  を放出する。⑥式の反応は中温域にて起こる反応であり、この条件では脱硝は起こるが脱硫は認められない。

- 19 -

度をとり、縦軸に炉内脱硫率をとったものである。脱硫率が-（マイナス）を示す場合は、硫安の分解反応によって  $\text{SO}_2$  が放出していることを裏付けるものである。

第5図から、脱硫脱硝剤として硫安水溶液を用いた場合も、温度800℃以下では脱硫反応が若干認められるが、これは上述の如く⑦式の反応によるものと考えられる。

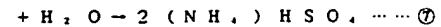
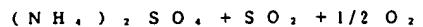
温度900℃以上の雰囲気中では⑤式の反応によるとみられる  $\text{SO}_2$  の放出が観察され、脱硫率は負を示すようになる。これら脱硝反応と  $\text{NO}_x$  放出反応の中間温度域では⑤～⑥の反応が板錐に絡み合って起っており、データのバラツキが大きいのもこの絡み合いに起因するものと考えられている。以上の脱硫反応現象とともに脱硝反応も観察された。

第6図はこの時の脱硝特性を示す。

同図の構成は第5図と同様であるが、縦軸は炉内脱硝率を示す。

第6図から、脱硝反応は、温度が高い方が脱

#### (2) 脱硫反応



比較的低温域では、硫安でも脱硫反応が起こる。これは、⑦式の反応の如く、硫安が  $\text{SO}_2$  を吸収した後酸化されて酸性硫安が形成される過程で、脱硫が起こるものと想定される。

なお、⑦式の反応で生成する硫酸はつぎの⑧式の反応で酸性硫安になるものと考えられる。



これらの反応を確認するために、前述の尿素による脱硫脱硝試験と全く同じ条件において、硫安濃度が40g/lである水溶液を第1図に示した反応室(1)内に入口(11)から噴霧供給した場合の脱硫脱硝特性を調べた。

第5図は、硫安水溶液と排ガス中の  $\text{SO}_2$  のモル当量比を約1に設定した場合の温度と脱硫率の関係を示したものである。

同図は横軸に溶液噴射位置における排ガス溫

- 20 -

度をとり、縦軸に脱硫率を示す。脱硫率が高く、800℃付近を境界にこれ以下の温度では脱硫率は60%に一定する傾向にあることがわかる。

また800℃以上では  $\text{SO}_2$  の放出が同時に起っているので、反応は⑦式に従うと考えられ、これ以下の温度では⑦式の反応が想定されている。

なお、同図に示した脱硝率は硫安無添加時のプロパン燃焼による発生  $\text{NO}_x$  を基準としたものであって、例えば吹き込み位置の温度が1100℃である場合、発生  $\text{NO}_x$  値は170ppmで、700℃の場合には60ppmであり、それぞれその温度によって発生  $\text{NO}_x$  基準値が異なっている。

つぎに硫安水溶液噴射時の脱硫脱硝反応に伴う生成物を確認するため、前述の尿素添加時と同様の方式にて、第4図に示したように、換算  $\text{NH}_4^+$  濃度値とイオン電極分析から得られる  $\text{NH}_4^+$  濃度の相対関係を第7図に示した。同図から生成物は硫安もしくは酸性硫安である

ことが明らかで、⑦式および⑧式に記載の反応により酸性硫安が尿素添加時より多量に生成されることが明らかになった。

以上の事象から、硫安水溶液は、その反応条件によって脱硫脱硝反応を起すことが明らかで、その反応物は酸性硫安である。

なお第7図に示される硫安は、⑤～⑧式の反応に関与しない硫安が未反応のまま系外へ出て捕捉されたものであると考えられる。

### [3] アンモニアの脱硫脱硝性能

アンモニアがNO<sub>x</sub>の還元作用を有することは周知の事実で、脱硝剤として使用する場合は反応効率を向上するために通常は触媒を併用するのが一般的である。

またアンモニア水中にSO<sub>2</sub>ガスを通し、さらに過剰空気を投入すると、アンモニアはSO<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>と容易に反応して硫安が生じることは一般に良く知られている。

この時の反応は次式による。

#### (1) 脱硝反応

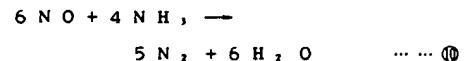
- 23 -

SO<sub>2</sub>濃度：800 ppm  
NO<sub>x</sub>濃度：200 ppm  
であった。

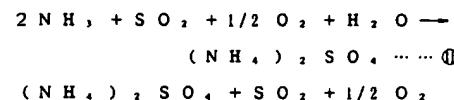
第8図から明らかなように、アンモニアの脱硝性能はその添加量が600 ppm (NH<sub>3</sub>/NO当量比=3) 以上の領域では脱硝率70%を示し、これ以上添加量を増大しても脱硝率は増加せず一定値となった。

しかし、この時第8図に示すように炉内脱硫反応は全く起らず、乾きアンモニアガスを高温域に添加する方法では脱硫効果を得ることはできなかった。これは①式の成立に必要な水が存在しないために反応が進行しないことと、反応温度が高すぎることに起因しているものと考えられる。

十分な水の存在下での①式の反応は先に説明した通り容易に進行することが明らかである。そこでアンモニアガスをアンモニア水とし、500℃以下の低温部でしかも十分な湿り状態すなわち半湿式状態にて脱硫反応を調べた。この



#### (2) 脱硫反応



脱硫脱硝剤としてアンモニアを炉内に噴射した場合、脱硝に関しては触媒併用時に較べて反応効率は低いもののかなりの効果が期待できる。

第1図に示した反応室(1)内に入口(11)からアンモニアガスを添加した場合の脱硝性能を第8図に示す。

同図の横軸には排ガス中へ添加したアンモニアガス濃度をとり、縦軸にはその時の脱硝率および脱硫率をとる。

この試験時の排ガス条件は、

燃料：プロパンと微粉炭の混焼  
燃焼排ガス量：105 Nm<sup>3</sup>/時  
添加位置温度：800℃

- 24 -

時の試験結果を第8図中に付記した。

同図から明らかなように、①式の反応に必要な十分な水を付加することにより、アンモニアによる脱硫反応は容易に起こることを確認された。

#### [4] 硫安または酸性硫安の水への吸収

前述の通り、脱硫脱硝剤として尿素、硫安およびアンモニア水を使用し脱硫脱硝反応を起させた後の副生物は、硫安または酸性硫安であり、その形態は100℃の排ガス中ではヒューム状またはガス状であることが明らかになった。

またこれらは水に極めて溶解性の高い物質であるので、水を媒体とする簡単な湿式排ガス洗浄装置で容易に吸収捕集できる。

例えば、前述の湿式分析に使用した吸収ビンのような簡単な排ガス洗浄装置による確認試験の結果、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は第1吸収ビン内で全量捕集され、第2吸収ビン中からはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>をほとんど検出できない程その吸収性は良好であった。

#### [5] 硫安または酸性硫安からの石首反応品析

- 25 -

-83-

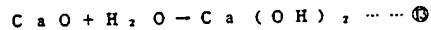
- 26 -

本発明者らは硫酸または酸性硫酸から石膏を副生させ、アンモニアを回収する方法を検討した。

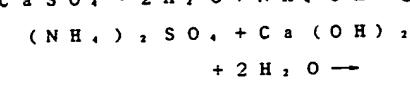
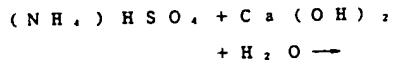
硫酸または酸性硫酸の水溶液に生石灰または消石灰を投入し、その反応を調べた。

これらの反応は次式によるものと想定される。

(1) 生石灰を水に投入すると消石灰が生成する。



(2) 消石灰と硫酸または酸性硫酸が反応し石膏を析出する。



(3) アンモニア水は加熱により蒸気またはガス状でアンモニアガスとして放出される。

加熱

- 27 -

同図に示す(A) および(B) の試験条件はつきの通りである。

#### 反応試験条件

項目	A	B
硫酸水溶液量 (ml)	500	500
硫酸水溶液濃度 (g/l)	40	40
消石灰添加量 (g)	15	22
反応温度 (°C)	100 ~ 102	100 ~ 102
反応時間 (分)	60	60
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 吸収用 30%希硫酸液量 (ml)	50	50

(A) および(B) の条件の相違は、消石灰添加量が異なる点だけであり、他は同一条件で行った。

第9図から明らかのように、消石灰と硫酸はかなり容易に反応し、(A) の場合で投入硫酸の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>量の約 80% が 60 分間で反応し、(B) の場合で 90% が反応完了したことが確認で



#### 冷却

これは冷却するとアンモニア水に復元する。

ここで⑬式および⑭式は周知の反応式であるが、⑮式および⑯式は確認の必要があった。

本発明者らは⑬式および⑭式の反応を確認するために、簡単なガラス製試験装置により反応試験を実施した。この試験は、硫酸水溶液 500 ml を 1000 ml 容量のフラスコに入れ、これに消石灰を投入した後、この溶液を加熱して沸騰蒸発させ、この発生蒸気をリーピッヒ冷却管にて冷却凝縮させ、さらにこの凝縮液を希硫酸溶液中に注入し、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 分を同液に吸収反応させた。この時この吸収液は 10 分毎に新規希硫酸液に更新し、これを 6 回すなわち 60 分間継続した。このようにして得られた吸収液をアンモニアイオン電極法にて NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量分析にかけ、その反応経過を調べた。

この反応により放出させた NH<sub>3</sub> 量の時間経過とその積算量の関係を第9図に示す。

- 28 -

きた。

なお、残液側の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量と放出側の NH<sub>3</sub> 量の積算値は初期投入硫酸中の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量にはほぼ一致し、收支バランスは良く合っていた。

この結果から、⑮式に示す反応は容易に進行することが確認された。なお、この反応は消石灰の投入量すなわち溶液中のアルカリ濃度が関与するようで、15 g 投入した場合の(A) より 22 g 投入した場合の(B) の方が反応速度は大きい傾向にあった。

なお、⑬式の反応は確認していないが、理論的には⑯式よりさらに反応速度が大きいものと推定される。

#### [6] 石膏およびアンモニアの回収

前述した反応後の石膏スラリー液は、濾紙による吸引通過試験で簡単に固液分離できた。濾液は清澄であり、固体物が通過した様子はみられなかった。

なお、分離石膏中には未反応の消石灰が多量に残留しているが、今後これを製品とする場合

には消石灰の残留量の軽減化、残留消石灰の石膏化についてさらに検討する必要がある。

アンモニアガスの回収については、前述のように反応蒸気を冷却凝縮させるのみでアンモニアは簡単に回収可能であり、特別な装置を使用しなくても回収損失を0とすることができます。

なお、滤液中には硫酸の未反応分が残留しているが、これと上記のアンモニア水を再度混合し、項目〔1〕で記載した脱硫脱硝剤として再使用できる。

#### 〔1〕試験結果のまとめ

以上の研究成果をまとめると、以下のようになる。

##### (1) 工程Ⅰにおける炉内脱硫脱硝反応

1)尿素水溶液は優れた脱硫脱硝性能を有し、尿素/SO<sub>2</sub>当量比1.1で100%の脱硫が見込める。その性能は噴射投入位置の温度の影響を受け、脱硝については800℃以上の温度領域にて約80%の脱硝率を得る。その時の反応式としては①～④式が想定される。

- 31 -

て存在し、ガス温度100℃以上の雰囲気では粒子として存在しないためにバグフィルタ等の集塵装置では捕捉できない。

またこれらは微粉炭燃焼時のフライアッシュ中にもトレース程度にしか吸着されず、集塵装置を通過してしまう。

##### (2) 工程Ⅱにおける硫酸または酸性硫酸の吸收

工程Ⅰの生成物である硫酸または酸性硫酸は水への溶解性が大きく、簡単な洗浄装置で全量回収可能な物質である。

##### (3) 工程Ⅲにおける石膏反応品析とアンモニアの回収

硫酸または酸性硫酸は消石灰と容易に反応し、石膏の析出とアンモニアガスの放出が起こる。この反応には⑨～⑩式が想定される。

この時析出の石膏結晶は過渡性が良く、容易に固液分離可能である。また滤液は石膏の混入もなく清澄である。

また、放出されるアンモニアガスは冷却凝

1) 硫酸水溶液も脱硫脱硝効果を有する。これは温度により大きく影響を受け、800℃以上ではSO<sub>2</sub>の再放出反応が起こる。また脱硫と脱硝は相反する挙動を示し、脱硝効果を高くするとSO<sub>2</sub>が放出される関係にある。その時の反応式としては⑤～⑧式が想定され、これらが複雑に関与している。この事から硫酸は60%以上の脱硝効果を有することが分かった。

〔II〕アンモニアガスは優れた脱硝性能を有し、例えば800℃においてアンモニア/N<sub>2</sub>O当量比3で70%の脱硝率が得られる。その時の反応は⑪式による。

アンモニアは乾き状態では脱硫効果は全く認められない。しかし湿り状態では大きな脱硫効果が得られ、その反応は⑫式および⑬式による。

〔IV〕上記〔I〕～〔III〕の反応副生物は硫酸または酸性硫酸であり、これらは炉内で反応後、燃焼排ガス中にてヒューム状またはガス状に

- 32 -

縮操作により容易に回収できる。

(4) 工程Ⅳにおけるアンモニアおよび硫酸水溶液の回収再循環使用工程Ⅲより得られたアンモニアは、アンモニア水として滤液の硫酸水溶液と混合し、再び工程Ⅰの脱硫脱硝剤に使用できる。

#### 【実施例】

つぎに、本発明の実施例を図面に基き具体的に説明する。

#### 実施例1

先に説明した種々の試験から尿素、硫酸、酸性硫酸およびアンモニアをそれぞれ単独もしくは混合状態で炉内に噴射均一分散させ、炉内脱硫脱硝反応を行なわしめた後、燃焼排ガス中に含まれる副生物としての硫酸または酸性硫酸のガスまたはヒュームを洗浄装置にて回収し、さらにこの時得られた上記副生物水溶液に生石灰または消石灰を添加石膏晶析反応を行なわしめ、石膏を回収し、この時の滤液に含まれる硫酸および反応によって発生するアンモニアを再び脱

- 33 -

-85-

- 34 -

硫脱硝剤として使用する。

この方法によると、脱硫脱硝剤の消費量はかなり少なく、SO<sub>2</sub>は最終的に石膏として回収可能である。

以上の特徴を持つプロセスの例として、本発明者らが創案したプロセス事例を第10図に示す。

第10図のフローシートを詳細に説明すると、ボイラ本体(21)の燃焼装置(22)には燃料として微粉炭が供給される。ここで発生した燃焼排ガスは、ボイラ管群(23)およびエコノマイザー(24)を通過する間に熱を充分吸収され、集塵装置(25)による灰分捕集後、排ガス洗浄装置(26)すなわち吸収塔を経て誘引排風機(27)により煙突(28)へ誘引後、系外へ排出される。

上記排ガスフローにおいて、本プロセスでは、アンモニアまたは硫安ないし酸性硫安の水溶液を混合状態でボイラ本体(21)の比較的高温部に設置したノズル(40)から炉内に均一に噴霧分散させ、主に第1段階の炉内脱硝反応ならびに若

干の脱硫反応を起さしめる。つぎにボイラ本体(21)の比較的低温部に設置したノズル(41)から尿素水溶液を炉内に均一に分散させ、主に炉内脱硫および第2段階の脱硝反応を起こさしめる。この尿素水溶液は、溶液調整槽(42)にて調整し、ポンプ(43)にて昇圧した尿素単独水溶液、もしくはこの尿素単独水溶液に上記ノズル(40)から炉内に分散すべき上記水溶液を混合したものである。これらの炉内脱硫脱硝反応から副生する硫安もしくは酸性硫安は、高温度の燃焼排ガス中ではヒューム状またはガス状で存在するため、ボイラ管群(23)、エコノマイザー(24)および集塵装置(25)を通過し、排ガス洗浄装置(26)によって水溶液として回収される。

なお、排ガスの白煙が問題になる場合は、排ガス洗浄装置(26)の後流に加熱装置を設置する。排ガス洗浄装置(26)へは、蒸発に伴なう補給用冷却水としてプロセス水を供給し、吸収液ミストの抑制のため上段に設置した散水装置によりこの水を塔内へ散布される。硫安等のヒュー

- 35 -

ムまたはガスは、循環ポンプ(29)にて循環使用される吸収液を下段ノズルより塔内に散布することにより同吸収液に吸収される。この吸収液すなわち硫安または酸性硫安水溶液の一部は、つぎに反応品折槽(30)へ導入される。同槽へはさらに生石灰または消石灰が投入され、搅拌機(31)のインペラ(32)にて上記溶液と良く混合させられる。反応品折槽(30)の内部では硫安または酸性硫安と消石灰の反応が起り、石膏の折出が始まる。この時反応品折槽(30)の内部での反応促進のためには、加熱状態が望ましく、昇温のためにスチームの吹き込みまたは加熱装置の取付けが必要である。

この反応によって折出した石膏は、つぎに固液分離装置(33)で固液分離され、系外へ排出される。また固液分離装置(33)から出た滤液はポンプ(34)にて昇圧された後、循環使用される。

一方反応により発生した水蒸気含有アンモニアガスは圧縮機(35)にて加圧され、さらに冷却凝縮機(36)を経てアンモニア水となされ、リザ

- 36 -

ーバー(37)に貯蔵される。これはさらにポンプ(38)にて昇圧された後、固液分離装置(33)から出た滤液と混合され、この混合液はノズル(40)またはノズル(41)から炉内へ均一に分散供給され、脱硫脱硝剤として再使用される。また、この混合液は必要に応じてエコノマイザー(24)下流のノズル(44)から炉内へ均一に分散供給され第2段階の脱硫反応に供される。

一方、主に脱硫用として用いられる尿素は、攪拌機(39)を備えた溶液調整槽(42)内でプロセス水に溶解され、さらに昇圧ポンプ(43)にて加圧された後、ノズル(41)にて炉内へ均一分散され、炉内脱硫反応および第2段階の脱硝反応が行なわれる。

この時、ノズル(40)へ送るべき再循環アンモニア水-硫安水の混合液の一部をこの尿素液と混合し、尿素消費量の軽減化を図る。なお、上記再循環混合液のノズル(40)と(41)への配分量によって脱硫と脱硝の度合は変るので、配分量は最適値に設定する必要がある。

- 37 -

-86-

- 38 -

特開平 4-74513(11)

また具体的な応用の一例として、その脱硫脱硝性能および薬剤等の消費量を第10図に従い説明する。

なお第10図中の記載の<>印はその場所における物質収支を示す。以下の記述の事例から、本プロセスでは脱硫率は97.5%、脱硝率は70%であり、さらに石膏が1297kg/時得られ、炉内脱硫脱硝が効果的に行なわれることが明らかとなった。

<1> 石炭の燃焼による発生灰ガスの仕様

石炭の種類：豪州炭

石炭の燃焼量：21.57トン/時

燃焼排ガス量：212,000Nm<sup>3</sup>/時

排ガス組成

CO <sub>2</sub>	14.5 vol %
O <sub>2</sub>	3.3 vol %
H <sub>2</sub> O	8.4 vol %
SO <sub>2</sub>	800 ppm
NO <sub>x</sub>	200 ppm (NO <sub>x</sub> 抑制燃焼後)

- 39 -

<7> 吸収液の反応槽への供給

供給溶液体量：5.2m<sup>3</sup>/時

溶液組成

尿素：30.8 vol %
水：69.3 vol %

<8> 石膏副生量：1297kg/時

(ただし消石灰2.2%混入)

実施例2

第11図は本発明による他のプロセス事例を示すものである。同図のフローシートを詳細に説明すると、ボイラ本体(51)の燃焼装置(52)には燃料として微粉炭が供給される。ここで発生した燃焼排ガスは、ボイラ管群(53)およびエコノマイザー(54)を通過する間に熱を充分吸収され、集塵装置(55)による灰分捕集後、排ガス洗浄装置(56)すなわち吸収塔を経て誘引排風機(57)により煙突(58)へ誘引後、系外へ排出される。エコノマイザー(54)および集塵装置(55)によって捕集された灰分は、無水石膏を含むフライアッシュである。

<2> 炉内脱硫脱硝後の灰ガス仕様（煙突入口）

SO<sub>2</sub> 20 ppm

NO<sub>x</sub> 60 ppm

<3> 第1段階の脱硫脱硝剤仕様

(ノズル(40)より炉内分散の溶液仕様)

供給溶液体量：1.2m<sup>3</sup>/時

溶液組成

硫酸：3.5 vol %

アンモニア水：14.8 vol %

水：81.7 vol %

<4> 第2段階の脱硫脱硝剤仕様

(ノズル(41)より炉内分散の溶液仕様)

供給溶液体量：2.5m<sup>3</sup>/時

溶液組成

尿素：7.0 vol % (19.2kg/時)

硫酸：2.8 vol %

アンモニア水：11.6 vol %

水：81.7 vol %

<5> 生石灰供給量：434kg/時

<6> スチーム供給量：約1000kg/時

- 40 -

上記排ガスフローにおいて、本プロセスでは、貯槽(64)内の炭酸カルシウム粉体が気送用空気によって、ボイラ本体(51)の比較的高温部に設置したノズル(60)から炉内に均一に噴霧分散させ、主に第1段階の炉内脱硝反応ならびに若干の脱硫反応を起さしめる。つぎにボイラ本体(51)の比較的低温部に設置したノズル(61)から尿素水溶液を炉内に均一に分散させ、主に炉内脱硫および第2段階の脱硝反応を起さしめる。この尿素水溶液は、搅拌機(69)を備えた溶液調整槽(62)にて調整し、ポンプ(63)にて昇圧した尿素単独水溶液である。これらの炉内脱硫脱硝反応から副生する硫酸もしくは酸性硫酸は、高温度の燃焼排ガス中ではヒューム状またはガス状で存在するため、ボイラ管群(53)、エコノマイザー(54)および集塵装置(55)を通過し、排ガス洗浄装置(56)によって水溶液として回収される。

なお、排ガスの白煙が問題になる場合は、排ガス洗浄装置(56)の後流に加热装置を設置する。

排ガス洗浄装置(86)へは、蒸発に伴なう補給用冷却水としてプロセス水を供給し、吸収液ミストの抑制のため上段に設置した散水装置によりこの水を塔内へ散布される。硫安等のヒュームまたはガスは、循環ポンプ(89)にて循環使用される吸収液を下段ノズルより塔内に散布することにより同吸収液に吸収される。この吸収液すなわち硫安または酸性硫安水溶液の一部は、ポンプ(65)によって、ノズル(60)またはこのノズル(60)の上方に設けられたノズル(66)に送られ、ここから炉内に均一に分散させられる。また、この吸収液は必要に応じてエコノマイザー(54)下流のノズル(14)から炉内へ均一に分散供給され、第2段階の脱硫反応に供される。

#### 実施例3

第12図は本発明によるもう1つのプロセス事例を示すものである。同図のフローシートを詳細に説明すると、ボイラ本体(81)の燃焼装置(82)には燃料として微粉炭が供給される。ここで発生した燃焼排ガスは、ボイラ管群(83)およ

びエコノマイザー(84)を通過する間に熱を充分吸収され、集塵装置(85)による灰分捕集後、排ガス洗浄装置(86)すなわち吸収塔を経て誘引排風機(87)により煙突(88)へ誘引後、系外へ排出される。エコノマイザー(84)および集塵装置(85)によって捕集されたフライアッシュは、後述する石膏反応槽(95)へ送られる。

上記排ガスフローにおいて、本プロセスでは、貯槽(94)内の炭酸カルシウム粉体が気送用空気によって、ボイラ本体(81)の比較的高温部に設置したノズル(90)から炉内に均一に噴霧分散させ、主に第1段階の炉内脱硝反応ならびに若干の脱硫反応を起さしめる。つぎにボイラ本体(81)の比較的低温部に設置したノズル(91)から尿素水溶液を炉内に均一に分散させ、主に炉内脱硫および第2段階の脱硝反応を起さしめる。この尿素水溶液は、攪拌機(99)を備えた溶液調整槽(92)にて調整し、ポンプ(93)にて昇圧した尿素単独水溶液、もしくはこの尿素単独水溶液に後述するノズル(116)から炉内に分散すべき

- 43 -

水溶液を混合したものである。これらの炉内脱硫脱硝反応から副生する硫安もしくは酸性硫安は、高温度の燃焼排ガス中ではヒューム状またはガス状で存在するため、ボイラ管群(83)、エコノマイザー(84)および集塵装置(85)を通過し、排ガス洗浄装置(86)によって水溶液として回収される。

なお、排ガスの白煙が問題になる場合は、排ガス洗浄装置(86)の後流に加熱装置を設置する。

排ガス洗浄装置(86)へは、蒸発に伴なう補給用冷却水としてプロセス水を供給し、吸収液ミストの抑制のため上段に設置した散水装置によりこの水を塔内へ散布される。硫安等のヒュームまたはガスは、循環ポンプ(89)にて循環使用される吸収液を下段ノズルより塔内に散布することにより同吸収液に吸収される。この吸収液すなわち硫安または酸性硫安水溶液の一部は攪拌機(101)を備えた石膏反応槽(95)へ送られ、ここで捕獲フライアッシュと反応させられる。この反応によって析出した石膏二水塩を含むフ

- 44 -

ライアッシュは、つぎに固液分離装置(103)で固液分離され、系外へ排出される。また固液分離装置(103)から出た滤液は貯槽(96)に貯えられ、ついでポンプ(104)にて昇圧された後、循環使用される。

一方、反応により発生した水蒸気含有アンモニアガスは冷却凝縮機(106)を経てアンモニア水となされ、リザーバー(107)に貯液される。これはさらにポンプ(108)にて昇圧された後、固液分離装置(103)から出た滤液と混合され、この混合液はノズル(90)の上方に設けられたノズル(116)に送られ、ここから炉内に均一に分散供給され、脱硫脱硝剤として再使用される。また、この混合液は必要に応じてエコノマイザー(84)下流のノズル(114)から炉内へ均一に分散供給され、第2段階の脱硫反応に供される。

#### 【発明の効果】

本発明による炉内同時脱硫脱硝方法は、以上の通り構成されているので、脱硫脱硝を低コストで実施できと共に、優れた脱硫脱硝性能を発

- 45 -

-88-

- 46 -

特開平 4-74513(13)

捕させることができる。さらに排ガス処理工程から出る未反応のアンモニアまたは生成した硫酸安ないし酸性硫酸を捕捉回収して、再利用に供することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は燃焼試験を示すフローシート、第2図は尿素／SO<sub>2</sub>当量比と脱硫率の関係を示すグラフ、第3図は温度と脱硝率の関係を示すグラフ、第4図はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>換算値とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>分析値の関係を示すグラフ、第5図は温度と脱硫率の関係を示すグラフ、第6図は温度と脱硝率の関係を示すグラフ、第7図はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>換算値とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>分析値の関係を示すグラフ、第8図はアンモニアガス添加量と脱硫率および脱硝率の関係を示すグラフ、第9図は時間と反応率の関係を示すグラフ、第10～12図は炉内脱硫脱硝法を示すフローシートである。

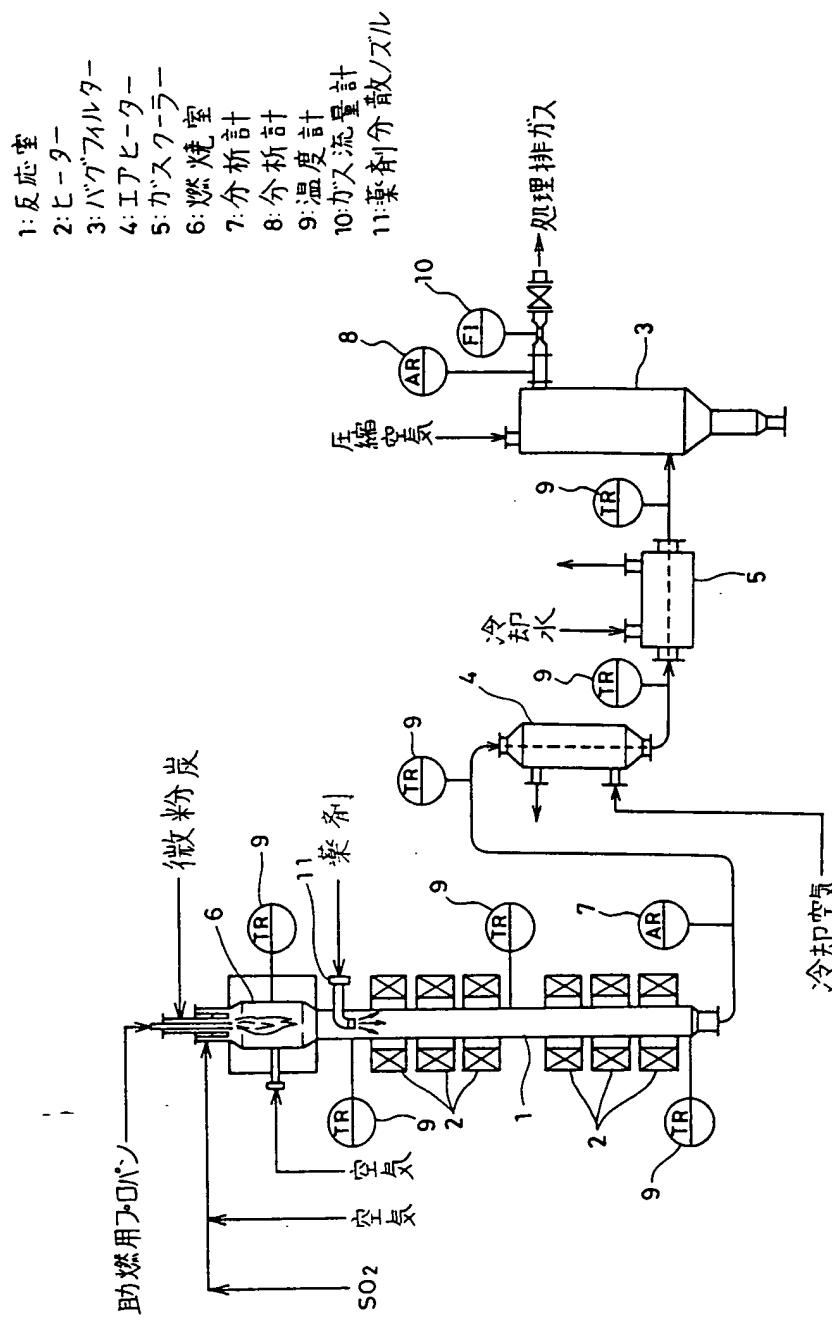
(21)(51)(81)…ボイラ本体、(22)(52)(82)…燃焼装置、(23)(53)(83)…ボイラ管群、(24)(54)(84)…エコノマイザー、(25)(55)(85)…集塵

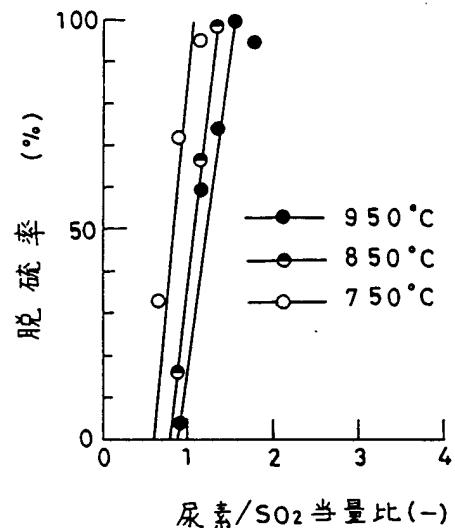
装置、(26)(56)(86)…排ガス洗浄装置、(27)(57)(87)…誘引排風機、(28)(58)(88)…煙突、(29)(59)(89)…循環ポンプ、(30)…反応品折槽、(31)(101)…攪拌機、(32)…インペラ、(33)(103)…固液分離装置、(34)…ポンプ、(35)…圧縮機、(36)(106)…冷却凝縮器、(37)(107)…リザーバー、(38)(108)…ポンプ、(39)(69)…攪拌機、(40)(60)(90)…ノズル、(41)(61)(91)…ノズル、(42)(62)(92)…溶液調整槽、(43)(63)(93)…昇圧ポンプ、(64)(94)…貯槽、(65)…ポンプ、(66)…ノズル、(95)…石膏反応槽、(96)…貯槽、(44)(74)(114)…ノズル。

以上

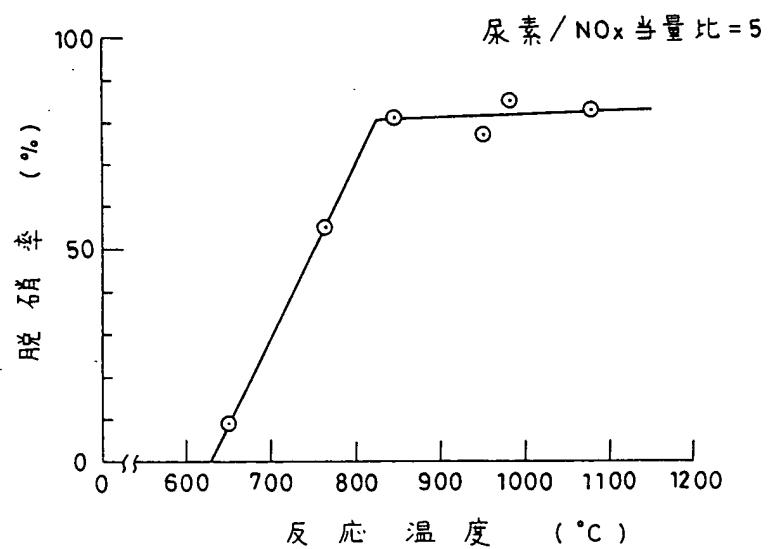
特許出願人 日立造船株式会社  
代理人 岸本 瑞之助(外3名)

第1図

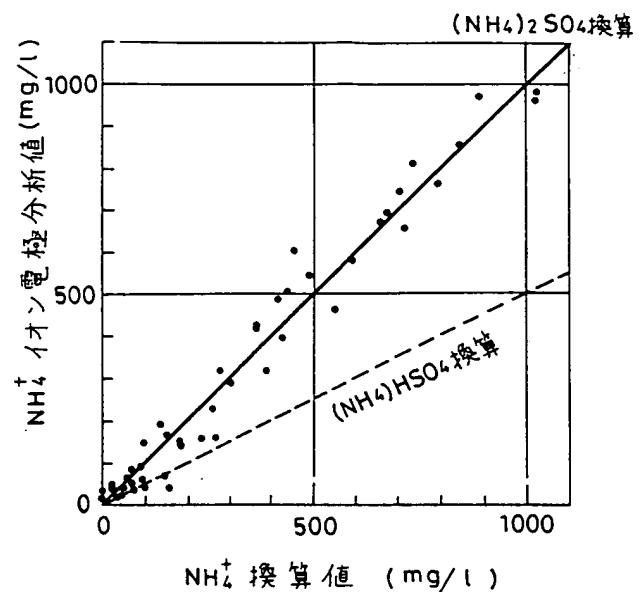




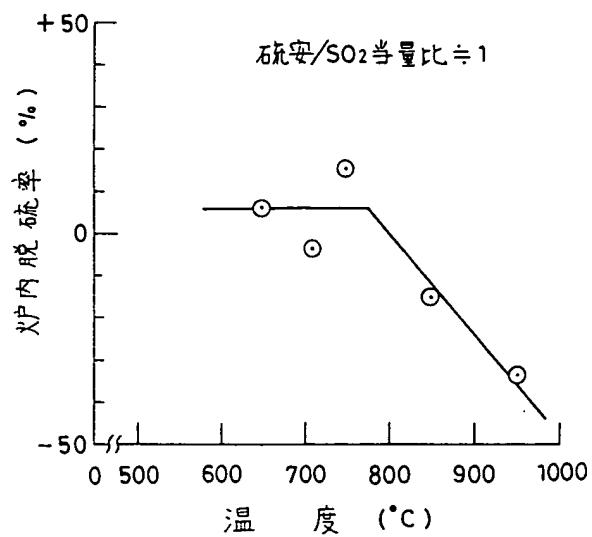
第2図



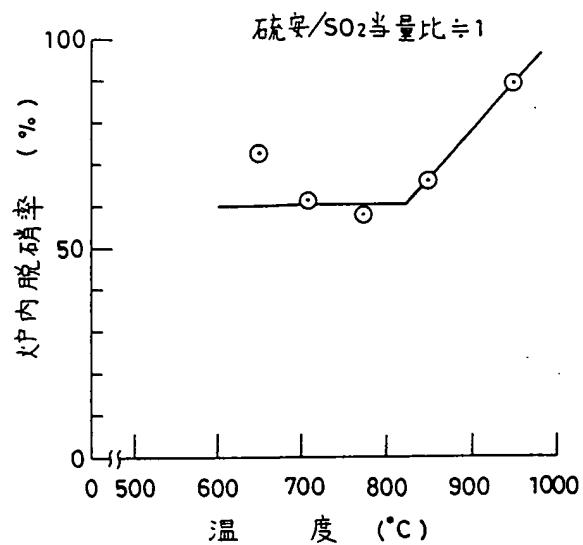
第3図



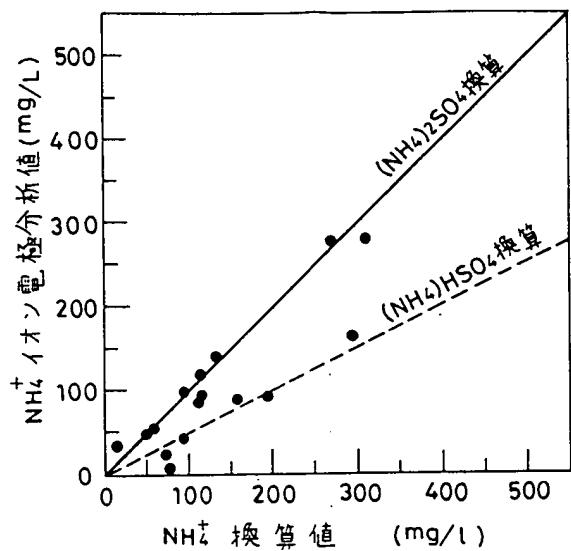
第4図



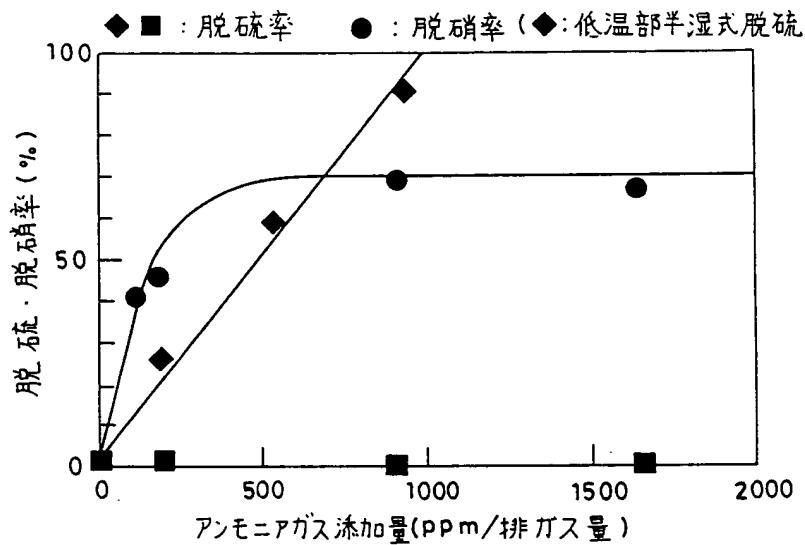
第5図



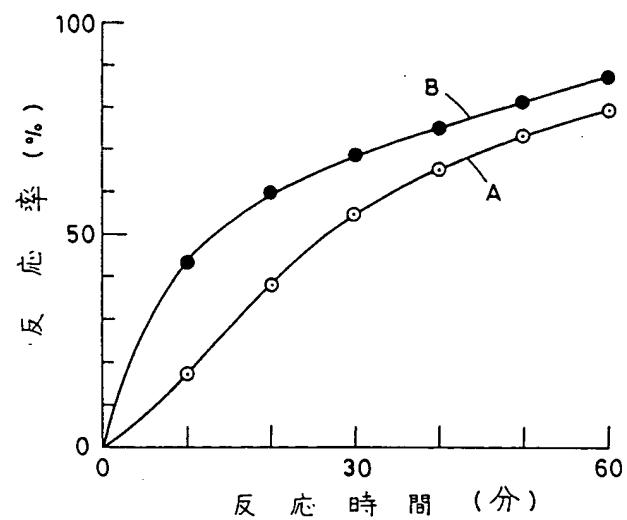
第6図



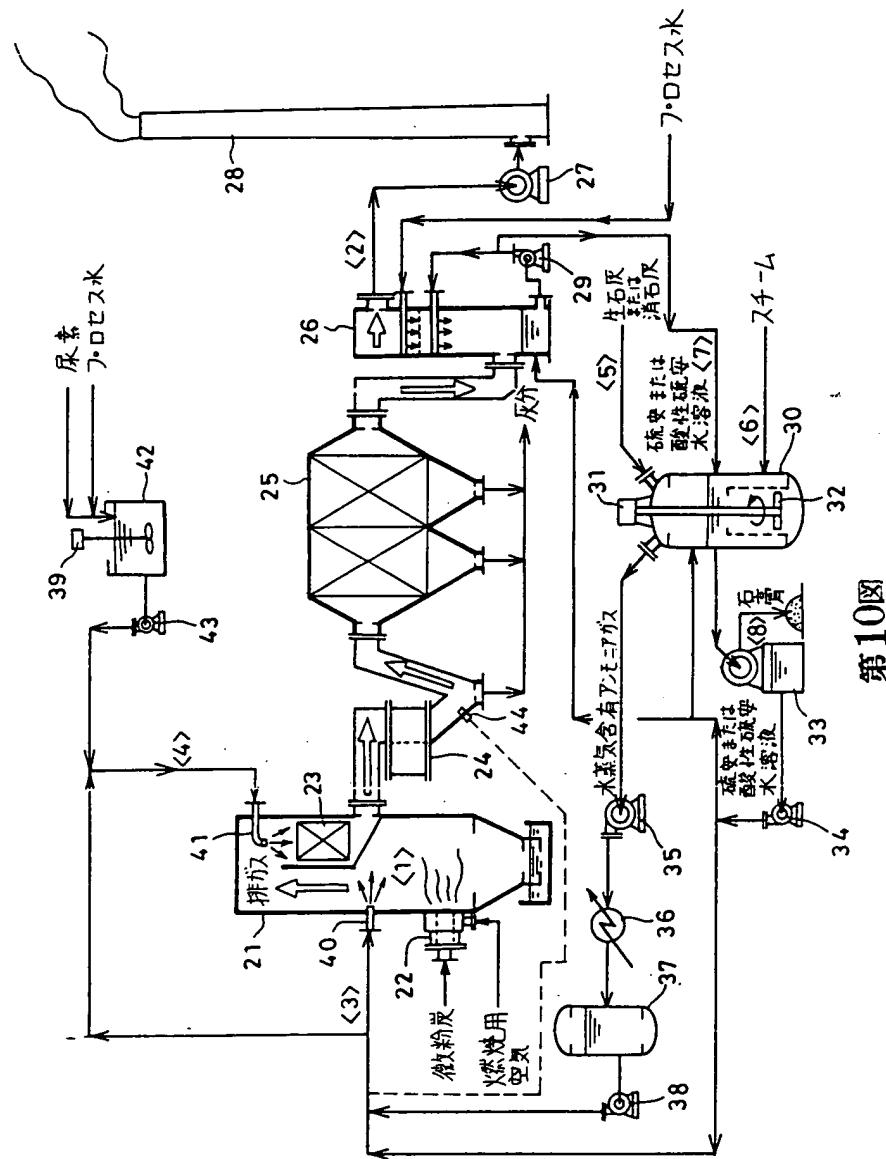
第7図



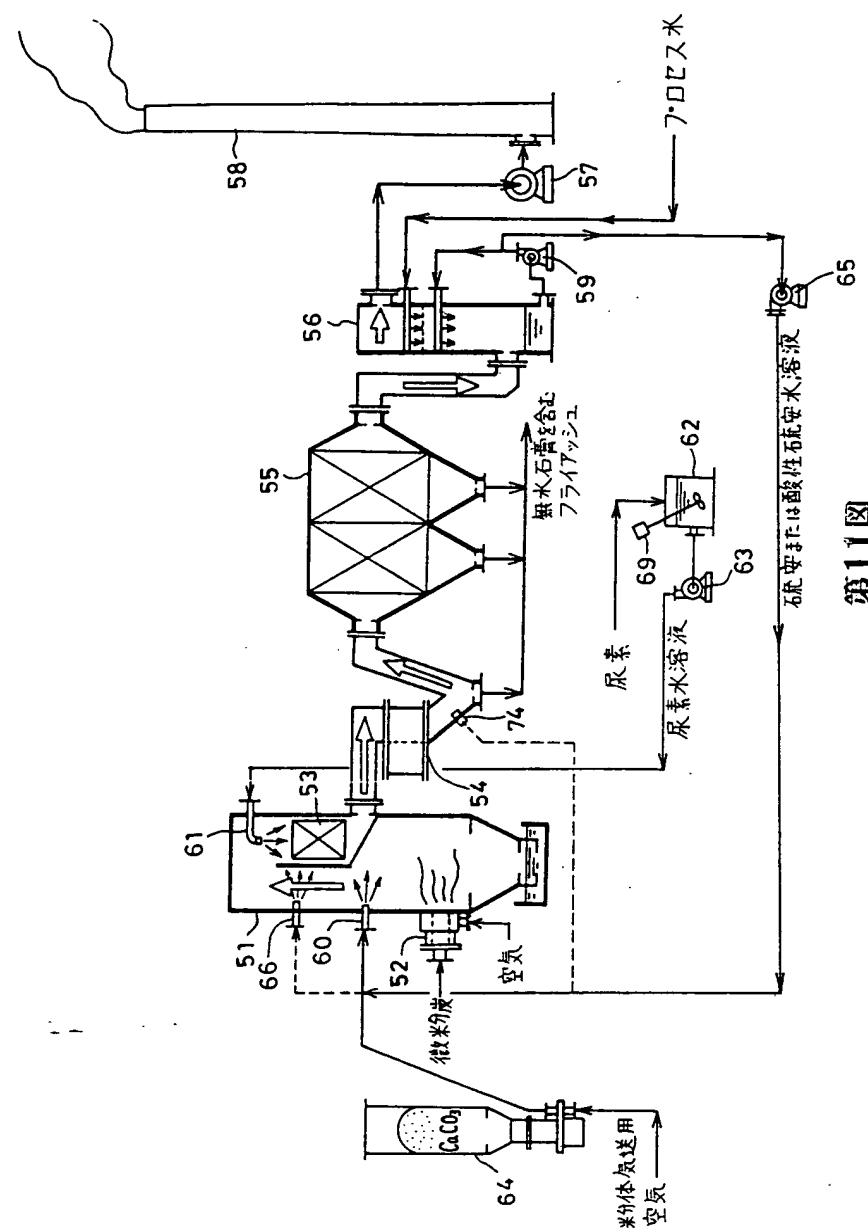
第8図



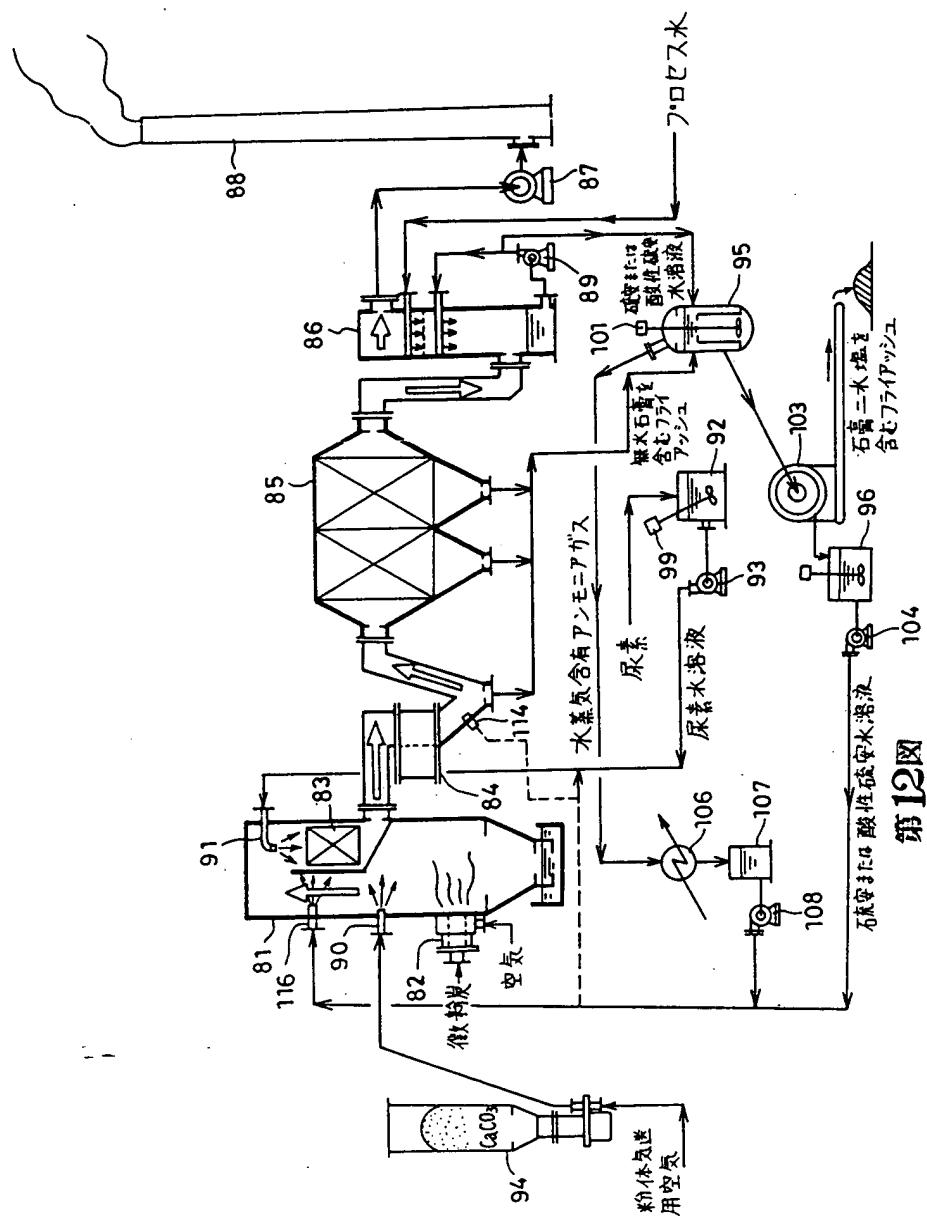
第9図



第10図



四一



特開平 4-74513(22)

第1頁の続き

②発明者 土井 照之 大阪府大阪市此花区西九条5丁目3番28号 日立造船株式  
会社内